

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-078017

(43)Date of publication of application : 22.03.1996

(51)Int.CI.

H01M 4/42

(21)Application number : 06-240581

(71)Applicant : DOWA MINING CO LTD

(22)Date of filing : 08.09.1994

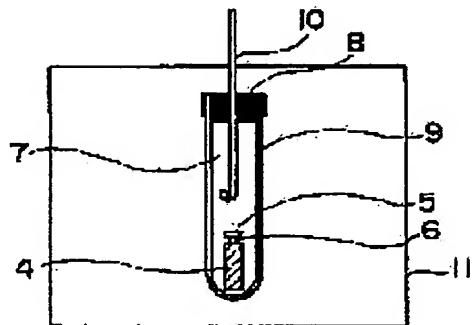
(72)Inventor : MURASHIMA HIROAKI
TAKAOKA MAMORU
ICHIYA KENJI
OGATA KATSUMICHI
SAITO KAZUYA

(54) ZINC ALLOY POWDER FOR ALKALINE BATTERY

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide zinc alloy powder for a mercury-less alkaline battery capable of retarding hydrogen gas generation especially hydrogen gas generation after overdischarge compared with conventional zinc alloy powder by improving the physical characteristics and alloy composition of the zinc alloy powder.

CONSTITUTION: Zinc alloy powder having individually or combinedly such three conditions that an angle of repose is 40° or less, a specific surface area is 0.013–0.03m²/g. and as alloy composition, 0.05% or less aluminium, 0.07% or less indium, and 0.01% or less bismuth are contained is used as a negative electrode active material of a mercury-less alkaline battery. By using this zinc alloy powder, hydrogen gas generation after overdischarge is remarkably retarded. A gas generation rate is measured in such a way that the zinc alloy powder is assembled in an LR6 battery 4, the battery 4 is discharged for 48 hours, then a current collector 6 with a cap 5 is removed from the battery, the battery is put in a test tube 9, the test tube is filled with liquid paraffin 7 and sealed with silicone rubber stopper 8, then the test tube 9 is placed in a constant temperature bath 11, and the scale of a pepette 10 is read to measure the gas generation rate.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

31.03.2000

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-78017

(43)公開日 平成8年(1996)3月22日

(51)Int.Cl.⁶

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

H 01 M 4/42

審査請求 未請求 請求項の数5 FD (全5頁)

(21)出願番号 特願平6-240581

(71)出願人 000224798

同和鉱業株式会社

東京都千代田区丸の内1丁目8番2号

(22)出願日 平成6年(1994)9月8日

(72)発明者 村島 弘明

東京都千代田区丸の内1丁目8番2号 同
和鉱業株式会社内

(72)発明者 高岡 衛

東京都千代田区丸の内1丁目8番2号 同
和鉱業株式会社内

(72)発明者 一筒 健治

東京都千代田区丸の内1丁目8番2号 同
和鉱業株式会社内

(74)代理人 弁理士 丸岡 政彦

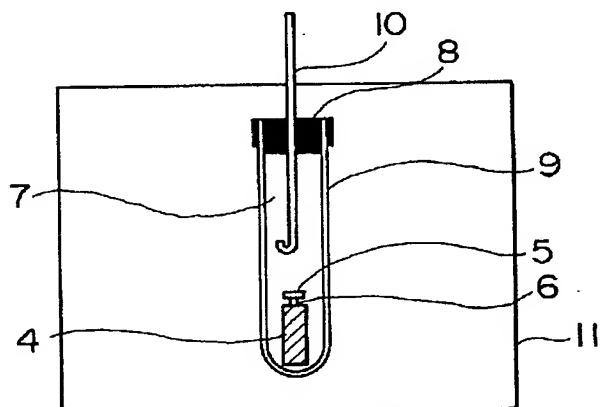
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 アルカリ電池用亜鉛合金粉末

(57)【要約】

【目的】 亜鉛合金粉末の物理特性および合金組成を改良することにより、従来技術のものに比して水素ガス発生を抑制する、特に過放電後の水素ガス発生を抑制する無水銀アルカリ電池用亜鉛合金粉末の提供。

【構成】 安息角40度以下、比表面積0.013~0.03m²/gおよび合金組成(添加元素としてアルミニウム0.05%以下、インジウム0.07%以下およびビスマス0.01%以下)の3条件項目をそれぞれ単独あるいは組み合わせた特性を有する無水銀アルカリ電池用亜鉛合金粉末をアルカリ電池の負極活性物質として用いることにより過放電後の水素ガス発生を大幅に抑制することができる。上記放電後のガス発生速度は、粉末をLR6型セル4に組み込み、48時間放電後、恒温槽11においてキャップ5つき集電棒6をはずし、流动パラフィン7を満たしシリコーンゴム栓8で封じた試験管9中のガス発生速度をピペット10の目盛りで読んで求められる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 安息角が40度以下であることを特徴とするアルカリ電池用亜鉛合金粉末。

【請求項2】 比表面積が0.013～0.03m²/gであることを特徴とするアルカリ電池用亜鉛合金粉末。

【請求項3】 アルミニウムならば0.005重量%以下、インジウムならば0.07重量%以下、ビスマスならば0.01重量%以下という制限条件の下で、アルミニウム、インジウムおよびビスマスからなる群から選ばれる少なくとも1つの金属元素を含み、残部が亜鉛および不可避不純物であることを特徴とするアルカリ電池用亜鉛合金粉末。

【請求項4】 安息角が40度以下であってかつ比表面積が0.013～0.03m²/gであることを特徴とするアルカリ電池用亜鉛合金粉末。

【請求項5】 安息角が40度以下および比表面積が0.013～0.03m²/gであってさらに、アルミニウムならば0.005重量%以下、インジウムならば0.07重量%以下、ビスマスならば0.01重量%以下という制限条件の下で、アルミニウム、インジウムおよびビスマスからなる群から選ばれる少なくとも1つの金属元素を含み、残部が亜鉛および不可避不純物からなることを特徴とするアルカリ電池用亜鉛合金粉末。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明はアルカリ電池用亜鉛合金粉末に関し、詳しくは粉末の安息角、比表面積を所定の範囲の値とし特定の元素を含有することにより、水素ガス発生、特に放電後のガス発生を抑制し、電池の耐漏洩性を向上させたアルカリ電池用亜鉛合金粉末に関する。

【0002】

【従来の技術】 電解液が苛性カリ、苛性ソーダのようなアルカリ水溶液であるアルカリ電池の負極として使用されるアルカリ電池用亜鉛合金粉末は概ね次のように製造されている。すなわち4N(純度99.99%)以上の高純度電気亜鉛を用いて少量の添加金属で合金化し、これをアトマイズ法で噴霧して得た不規則形状の粒子である。

【0003】 このようなアルカリ電池用亜鉛合金粉末はアルカリ電解液中での水素過電圧が低く、電池内で放電された場合の化学分極も比較的大きいことから、水素過電圧を高め電解液による腐食を抑制するため水銀を添加した汞化亜鉛合金粉末が用いられてきた。

【0004】 近年水銀による環境汚染が問題となり水銀含有量が0%すなわち無汞化亜鉛合金粉末を使用した電池の開発が期待されるようになった。今日例えばインジウムなどの亜鉛合金粉末添加元素を種々組み合わせたり、表面処理をする等で水銀含有量を0%とした無汞化亜鉛粉末が活物質として用いられるようになってきている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、無汞化亜鉛合金粉末を使用することで汞化亜鉛電池粉に求められていた特性を必ずしも満足するにはいたっておらず、例えば負極用亜鉛合金粉末のアルカリ電解液中での腐食による放電前後の水素ガス発生特性が十分でなく、特に過放電後のガス発生が多い点で問題があった。

【0006】 したがって本発明は、このような問題点を解決するためのもので、亜鉛合金粉末の物理特性および合金組成を改良することにより、従来技術のものに比して水素ガス発生を抑制する、特に過放電後の水素ガス発生を抑制する無水銀アルカリ電池用亜鉛合金粉末を提供することを目的とするものである。

【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、この目的に沿って鋭意研究した結果、亜鉛合金粉末の物理特性のうち粉末の安息角あるいは比表面積を所望の値にすることにより、前記汞化亜鉛粉末に求められていた特性レベルを維持でき、一方、特定の添加元素を加えて合金組成を改良することによっても、上記レベルが維持されること、さらには上記所望の安息角を有しつつ比表面積をも満足する粉末は特性が改善されること、さらには上記安息角と比表面積とを満足し、かつ特定の添加元素を有していると、これらの相乗効果によってさらに特性が改善され、例えば過放電後の水素ガス発生が大巾に抑制されることを見いだし本発明に到達した。

【0008】 すなわち第一の発明は、安息角が40度以下であることを特徴とする。第二の発明は、比表面積が0.013～0.03m²/gであることを特徴とする。第三の発明は、アルミニウムならば0.005重量%以下、インジウムならば0.07重量%以下、ビスマスならば0.01重量%以下という制限条件の下で、アルミニウム、インジウムおよびビスマスからなる群から選ばれる少なくとも1つの金属元素を含み、残部が亜鉛および不可避不純物であることを特徴とする。第四の発明は、安息角が40度以下であってかつ比表面積が0.013～0.03m²/gであることを特徴とする。第五の発明は、安息角が40度以下および比表面積が0.013～0.03m²/gであってさらに、アルミニウムならば0.005重量%以下、インジウムならば0.07重量%以下、ビスマスならば0.01重量%以下という制限条件の下で、アルミニウム、インジウムおよびビスマスからなる群から選ばれる少なくとも1つの金属元素を含み、残部が亜鉛および不可避不純物からなることを特徴とする。

【0009】

【作用】 上記のように構成することにより以下のようない作用がある。

【0010】 ここで各添加元素の効果としては以下のようない推定されている。インジウムは亜鉛合金粉末表面の

水素過電圧を高めて、電池として保存中の腐食によるガス発生を抑制する作用があり、アルミニウムは亜鉛に合金化することにより、亜鉛合金粉末粒子の表面を平滑化する効果があつて、これによって反応性に関係する表面積を減少させることとなり、ガス発生抑制効果を發揮せしめる効果がある。またビスマスは亜鉛の水素過電圧を高めてガス発生を抑制する効果を有している。

【0011】しかし、各成分元素の含有量が上記範囲を逸脱した場合には、水素ガスの発生を抑制する効果が得られなかつたり、実用的な放電性能が維持できないといふ問題が生じる。またこれらの成分のいずれかが欠けても上記した本発明の効果は得られない。

【0012】また本発明の亜鉛合金粉末は比表面積0.013から0.03m²/gの範囲であること、安息角が40度以下にあることが必要である。その範囲を越えると初期の水素ガス発生を抑制する効果が得られない。

【0013】ここでいう比表面積とはいわゆるBET法(気体吸着法)にて求めた値である。また安息角とは図2に示したように、水平において直径D(mm)の皿2上に漏斗3から亜鉛合金粉末1を流し落とし、その高さH(mm)を求め以下の式を用いて求めた。 $\phi r = \tan^{-1}(2H/D)$

【0014】ここで亜鉛合金粉末の比表面積が0.013m²/g未満でガス発生抑制効果が少なくなるのは、比表面積値が低くなると亜鉛合金粉末の粒子形状が球状に近くなつたり、粒子全体が大きくなり反応性が悪くなつて放電前のガス発生は少なくなるが、本発明の目的とする過放電後のガス発生については、放電により表面が露出しその露出面が新たに活性化されガス発生量が多くなることによると思われる。

【0015】また比表面積が0.03m²/gを越えたりあるいは安息角が40度を超えるものは亜鉛合金粉末の粒子形状が針状に近くなり反応性が良くなりすぎるものと思われる。

【0016】以下実施例、比較例によって本発明を具体的に説明する。尚以下の「%」はすべて重量%を意味する。

【0017】

【実施例1～11】純度99.995%以上の溶融した金属亜鉛にインジウム0.04～0.06%を加えて調整したベースメタルに各添加元素(アルミニウムとビスマス)を所定範囲の含有量となるように溶解する。次にこの溶解物をアトマイズ法により高圧ガスによって噴射し、粉体にして亜鉛合金粉末を得た。

【0018】このようにして作製した亜鉛合金粉末をふるい分けして、安息角40度以下、あるいは比表面積が0.013～0.03m²/gの範囲の産物を得て電池用亜鉛合金粉末とした。なお、ベースメタルの粉末で所定の安息角、比表面積をもつものも用意した。

【0019】得られた電池用亜鉛合金粉末について過放電後のガス発生速度、比表面積、安息角を求めた。

【0020】ここで過放電後のガス発生速度については図1に示した測定法により行った。すなわち、亜鉛合金粉末をゲル化後、LR6型セル4(単3アルカリ電池)に組み込み、20°C 10Ωで48時間放電後、45°Cの恒温槽11において、キャップ5つつきの集電棒6をはずし、流動パラフィン7を満たしシリコーンゴム栓8で封じた試験管9中でのガス発生速度をピペット10の目盛で読んで求めた。その結果を安息角、比表面積とともに表1に示した。

【0021】

【比較例1～12】実施例と同様にインジウム0.05%を添加したベースメタルを調製後、添加元素が所定範囲外の含有量となるように溶解して、実施例の要領に従い亜鉛合金粉末を得てから、ふるい分けして安息角が40度以上および比表面積が所定範囲外のサンプルを選んで各種の電池用合金粉末を用意するとともに、ベースメタルの粉末で所定外の安息角、比表面積をもつものも用意した。

【0022】これらのサンプルについて、実施例と同様に過放電後のガス発生速度、比表面積、安息角を求め、その結果を表1に示した。

【0023】

【表1】

| | | 添加元素(重量%) | | | 比表面積 (m ² /g) | 安息角 (度) | ガス発生量 (μl cell·day) | ガス発 生速度 評価 |
|-------------|----|------------|-----------|-------|-----------------------------|------------|---------------------------------------|------------------|
| | | アルミニ ウム | インジ ウム | ビスマス | | | | |
| 実 施 例 | 1 | 0.003 | 0.05 | 0.004 | 0.025 | 36 | 185 | ○ |
| | 2 | 0.003 | 0.05 | 0.004 | 0.015 | 28 | 220 | ○ |
| | 3 | 0.003 | 0.05 | 0.004 | 0.035 | 40 | 270 | ○ |
| | 4 | 0.002 | 0.04 | 0.003 | 0.019 | 37 | 210 | ○ |
| | 5 | 0.002 | 0.04 | 0.003 | 0.017 | 26 | 287 | ○ |
| | 6 | 0.004 | 0.06 | 0.005 | 0.022 | 35 | 242 | ○ |
| | 7 | 0.004 | 0.06 | 0.005 | 0.031 | 34 | 269 | ○ |
| | 8 | | 0.05 | | | 34 | 305 | ○ |
| | 9 | | 0.05 | | 0.025 | | 300 | ○ |
| | 10 | | 0.05 | | 0.025 | 38 | 290 | ○ |
| | 11 | 0.003 | 0.05 | 0.004 | | | 310 | ○ |
| 比 較 例 | 1 | | 0.05 | | 0.022 | 41 | 425 | × |
| | 2 | 0.003 | 0.05 | | 0.023 | 42 | 400 | × |
| | 3 | 0.003 | 0.05 | | 0.011 | 32 | 460 | × |
| | 4 | | 0.05 | | 0.012 | 33 | 370 | × |
| | 5 | | 0.05 | 0.004 | 0.016 | 43 | 389 | × |
| | 6 | | 0.05 | | | 41 | 527 | × |
| | 7 | 0.003 | 0.05 | 0.025 | 0.025 | 42 | 500 | × |
| | 8 | 0.003 | 0.05 | 0.05 | 0.024 | 43 | 2367 | × |
| | 9 | 0.003 | 0.05 | 0.015 | 0.030 | 41 | 450 | × |
| | 10 | | 0.05 | | 0.011 | | 420 | × |
| | 11 | | 0.05 | | 0.035 | 42 | 470 | × |
| | 12 | 0.003 | 0.05 | 0.025 | | | 480 | × |

表1に示されているように、実施例1～7ではアルミニウム、インジウム、ビスマスの添加成分および安息角、比表面積を変化させたものであり、実施例8～10はそれぞれ安息角、比表面積が所定範囲の粉末について実施例11はこれら両者のいずれもが所定範囲内の粉末についての結果であって、いずれもガス発生速度の評価は良い。

【0024】逆に比較例1～5および7～9はアルミニウム、インジウム、ビスマスの添加成分の単独もしくは2種以上の組み合わせ、かつ安息角、比表面積を変化させたものであり、比較例6、10および11はそれぞれ安息角、比表面積単独および両者が所定範囲外の粉末についてであって、これらの例では水素ガス発生を抑制する効果は認められない。

【0025】

【発明の効果】以上のごとく特定の添加元素を加え、安息角もしくは比表面積が特定の範囲の亜鉛粉末は

アルカリ電池の負極活性物質に用いることにより、過放電後の水素ガス発生を大幅に抑制するとともに、放電性能を実質的な水準に維持し得る。

【図面の簡単な説明】

【図1】過放電後のガス発生速度を求めるため実施例および比較例に用いた過放電後ガス発生測定装置の側断面図である。

【図2】安息角測定装置を示す側面図である。

【符号の説明】

- 1 亜鉛合金粉末
- 2 皿
- 3 漏斗
- 4 L R 6 セル
- 5 キャップ
- 6 集電棒
- 7 流動パラフィン
- 8 シリコーンゴム栓

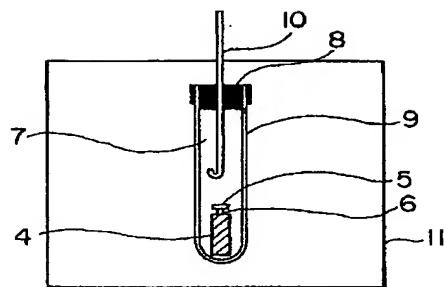
7

8

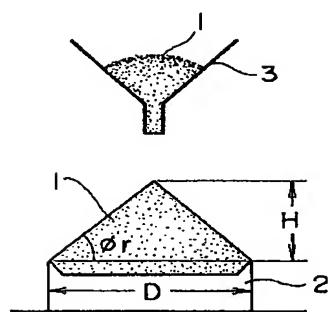
9 試験管
10 ピペット
11 恒温槽

D 皿の直径
H 粉末の高さ
 ϕr 安息角

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72) 発明者 緒方 克巳千
東京都千代田区丸の内1丁目8番2号 同
和鉱業株式会社内

(72) 発明者 斎藤 和也
東京都千代田区丸の内1丁目8番2号 同
和鉱業株式会社内